

氏 名	北川 賀津一
学 位 の 種 類	博士 (工学)
学 位 記 番 号	博甲第 729 号
学位授与の日付	平成 17 年 3 月 22 日
学位授与の要件	課程博士 (学位規則第 4 条第 1 項)
学位授与の題目	ハイパワー用圧電セラミックスの合成と材料特性評価
論文審査委員(主査)	北川 和夫 (自然科学研究科・教授)
論文審査委員(副査)	稲部 勝幸 (自然科学研究科・教授), 神谷 好承 (自然科学研究科・教授), 佐々木 敏彦 (教育学部・教授), 山本 孝 (防衛大学校・教授)

学 位 論 文 要 旨

英文要約

In piezoelectric ceramics for the high-power application, small elastic loss and excellent durability are required. When the acceptor is added in the $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, which is abbreviated to be PZT, the mechanical quality factor(Q_m) increased, and the elastic loss is improved.

The pseudo-ternary solid solution system $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZ-PT-PMS) piezoelectric ceramics was synthesized. The piezoelectric properties were significantly changed near morphotropic phase boundary(MPB).

Lead free BNT($(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$) added PZT ceramics were investigated. 0.5 and 1.0wt% BNT added PZT ceramics improved the four point mechanical bending strength when it was sintered at 1150°C.

Heat generation, piezoelectric property and fracture of PZT ceramics were investigated applying a large pulsed input electrical power. Heat generation in low- Q_m PZT material was larger than in high- Q_m one. The values of electromechanical coupling factor (k_{31}) were roughly constant, however, mechanical quality factor (Q_m) values decreased with increasing the driving time. Applying a pulsed input power, however a fracture was suppressed in low- Q_m PZT material.

As to the high- Q_m SPZT material, the crack length measured by a micro Vickers diamond indenter was anisotropic, and the internal stress measured with the microindentation technique.

The bending strength, Young's modulus and Vickers hardness of high- Q_m SPZT material were higher than those of low- Q_m SPZT material. It was found that by the fatigue test, as the applied stress of high- Q_m SPZT material increased, the number of cycles to fracture decreased remarkably, compared with that of low- Q_m ones. The SEM fractographs of fatigued high- Q_m SPZT material indicated that inter-granular fracture preferentially took place. The difference of these mechanical properties and fatigue behavior between two specimens depended on the inter-granular fatigue crack which proceeds along the grain boundary in high- Q_m SPZT material.

1. 緒 言

近年、PZT(主成分はチタン酸ジルコン酸鉛、 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$)圧電セラミックスをアクチュエータ、超音波モータ、圧電トランスなど圧電共振振動を用いたハイパワー用素子として応用が増加している。PZT は高温相の常誘電体から低温相の強誘電体に相転移する際に、自発分極(Pa)が生成し構造が安定化する。この時、Zr/Ti 比として 0.53/0.47(mol)近傍の組成(モルフォトロピック相境界(MPB))で結晶構造(正方晶と菱面体晶の混晶)が不安定となり誘電的及び圧電的特性が著しく高められる。ハイパワー用 PZT は電気機械結合係数(k_{31} 、 k_{33} 等)と機械的品質係数(Q_m)がともに高く安定していることと伴に、圧電共振振動した場合に熱的・機械的耐久性に優れていることが求められる。本研究では、PZT を基本組成とした各種圧電セラミックス(PZT にアクセプターを添加した試料、3 成分系圧電セラミックス PbZrO_3 - PbTiO_3 - $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ (以下 PZ-PT-PMS と略す)、PZT に非鉛圧電セラミックス($\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ (以下 BNT と略す)を添加した PZT/BNT 複合体試料を作成し、その電气的特性、熱的・機械的特性、さらに疲労特性を検討した。

2. 実験方法

PZT にアクセプターを添加した試料は、市販の PZT 原料粉末(林化学工業(株)製 low- Q_m SPZT 材($Q_m=70$)と high- Q_m SPZT 材($Q_m=1250$))、及び試作の PZT 原料粉末(low- Q_m PZT 材と high- Q_m PZT 材)を使用した。PVA をバインダーとして添加してプレス成形を行った。成形体は酸化鉛(PbO)雰囲気電気炉を用いて 1240℃で焼成した。PZT に $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMS と略す)を置換固溶した PZT-PMS 3 成分系圧電セラミックスを合成した。高純度の Mn_2O_3 、 Sb_2O_3 、 SrCO_3 、 PbO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 を用いて $(\text{Pb}_{0.99}\text{Sr}_{0.01})(\text{Zr}_{0.51}\text{Ti}_{0.49})_{0.95}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.05}\text{O}_3+0.005\text{Mn}_2\text{O}_3+0.005\text{Nb}_2\text{O}_5$ を試作した。BNT($(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$)は Bi_2O_3 、 Na_2CO_3 、 TiO_2 を出発原料とし PZT に 0 から 1.0wt%添加し、通常のセラミックス焼結法で試作した。焼結体は研削と切断を行い、所定の寸法に機械加工した。銀電極を焼き付け、シリコンオイル中で分極処理を行った。

圧電特性は日本電子材料工業会標準規格 EMAS-6100 に準じてインピーダンスアナライザーで共振・反共振ピークを検出した後、電気機械結合係数(k_{31} 、 k_p)と機械的品質係数(Q_m)を求めた。4 点曲げ強さは日本工業規格 JIS R1601 に準じて 4 点曲げ試験で測定し、ワイブル統計処理を行った。焼結体表面と試料破断面はアルミナ砥粒で研磨し化学及び熱エッチングを行った後、電子顕微鏡で微構造を観察した。結晶構造は粉末 X 線回折装置を用いて調べた。

電气的疲労試験はパルス電圧発生試験器を用いて行った。パルス発生器は 50kHz (260 μ s)、13 波長を 1 パルスとしたパルス集合波を発生させ、このパルス集合波を可変抵抗器で 60, 120, 150, 270V に調節した。パルス回数は 1000, 2000, 4000 回/分の条件で変化させた。PZT 試料は 50kHz で共振振動するように機械加

工した。

ビッカース硬さは日本工業規格 JIS R1610 に準じ、マイクロビッカース硬度計を用いて 4.9N の荷重を印加して測定した。ビッカース硬さは試験荷重と、くぼみの対角線長さから求めたくぼみの表面積から算出した。破壊じん性は日本工業規格 JIS R1607 に準じ、表面をアルミナ砥粒で研磨し、さらに熱処理を行った試料を用いて、圧子圧入法(IF 法: Indentation-Fracture 法)で、2.5, 4.9, 9.8, 19.6N の荷重を 100 秒間印加して測定した。破壊じん性値は弾性率、押込荷重、き裂長さの平均の半分、圧痕の対角線の長さの平均の半分から算出した。比較のために、予き裂導入試験法(SEPB 法: Single-Edge-Pre-cracked-Beam 法)からも破壊じん性値を測定した。

機械的曲げ疲労試験は 3 点曲げ試験治具を装備した油圧式疲労試験機で行った。最大応力の加わる位置にビッカース圧子で 9.8N の圧痕を導入して繰り返し応力を印加した。負荷応力は、周波数 5Hz、最小最大応力比 $R=10$ の正弦波とし、試験片に繰り返し応力を負荷し、破断までの繰り返し回数を測定した。

3. 結果と考察

3.1 ハイパワー用 PZT 圧電材料の圧電特性

高い k_{31} 、 Q_m を示す PZT2 成分系と 3 成分系圧電セラミックスを試作した。図 1 に low- Q_m PZT 材に MnO_2 (アクセプター)の添加量を変えた場合の k_{31} 、 Q_m を示す。 k_{31} は 0.0025 ~ 0.01mol の MnO_2 を添加した場合に、 Q_m は 0.005 ~ 0.01 mol の MnO_2 を添加した場合に $k_{31}=31\%$ 、 $Q_m=1400$ を示し最大となった。 k_{31} 、 Q_m が大きい領域は、格子定数の比 c/a は増大し、圧電素子の電氣的等価回路として見た場合の抵抗(R) が小さい範囲であった。走査型電子顕微鏡観察から 0.005 ~ 0.01 mol%以上の MnO_2 を添加すると粒が成長し、一方、圧電特性(k_{31} 、 Q_m) の低下がみられた。

次に 3 成分系圧電セラミックス PZ-PT-PMS を試作してその特性を調べた。PZ は斜方晶、

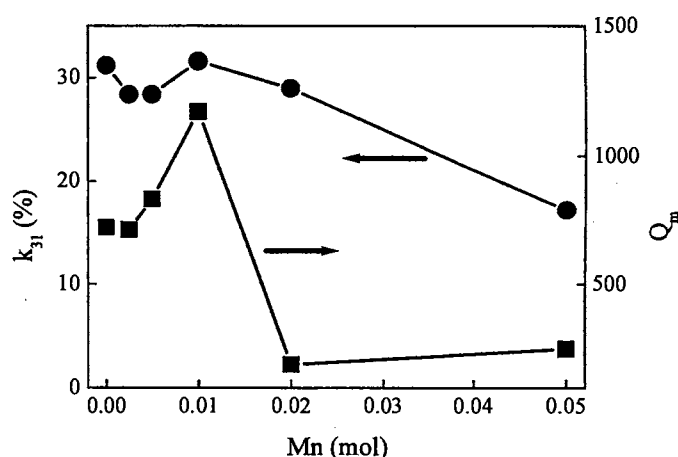


図 1. Mn 添加量と圧電特性

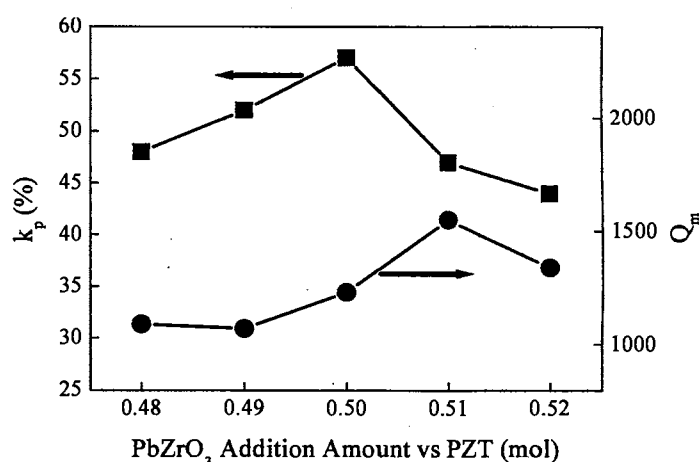


図 2. PZ-PT-PMS の圧電特性

PTは正方晶のペロブスカイト構造を示した。一方、PMSは単独では合成されず、 $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ と Pb_2MnO_4 の混合相であったが、PMSを0.1モル以下添加したPZ-PT-PMSはペロブスカイト単相を示した。 k_p はPMS添加量0.05molで最も高い値を示し、更に添加量が増すと低下した。PZ-PT-PMSの Q_m は1000を超える高い値を示した。図2にPZとPTの配合比を変えたPZ-PT-PMSの圧電特性(k_p 、 Q_m)を示す。 k_p はPZ:PT=0.50:0.50(mol)、PZ-PT-PMSのMPB組成で最も高い値を示した。 Q_m はPZ:PT=0.59:0.49 PZ-PT-PMSの菱面体晶側で最も高くなった。PZ-PT-PMSへの圧電特性に及ぼす添加剤の効果を調べた。 SrCO_3 、 Nb_2O_5 、 Mn_2O_3 を同時に添加すると圧電特性値が最も高い値($k_p=56\%$ 、 $Q_m=1250$)が得られた。

BNTを添加したPZT圧電セラミックスの機械的強さと圧電特性を調べた。BNT単体は菱面体晶の結晶構造を示したが、BNTをPZTに少量添加するとPZTの正方晶が観測された。0.5wt%と1.0wt%のBNTをPZTに添加したPZT/BNT複合圧電体の k_p は、60~70%の値を示し k_p の低下がみられなかった。0.5wt%と1.0wt%のBNTをPZTに添加した場合の4点曲げ強さを図3に示す。BNTを添加すると1150℃で焼成した時の機械的強さが向上した。これはBNTがPZT-BNTセラミックスの低温焼結の駆動力として作用したためである。

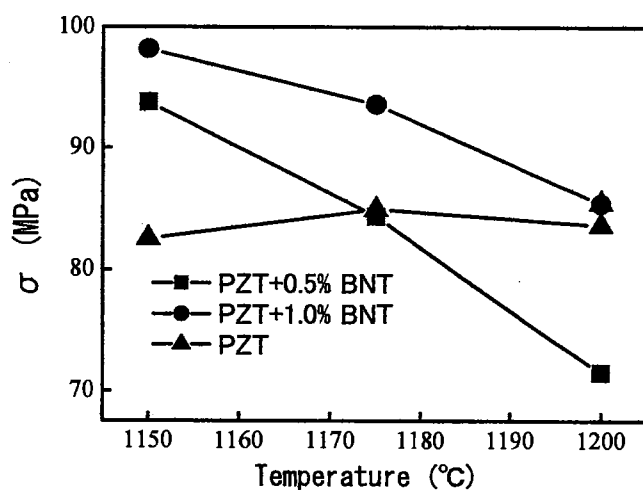


図3. BNTを添加したPZTの4点曲げ強さ

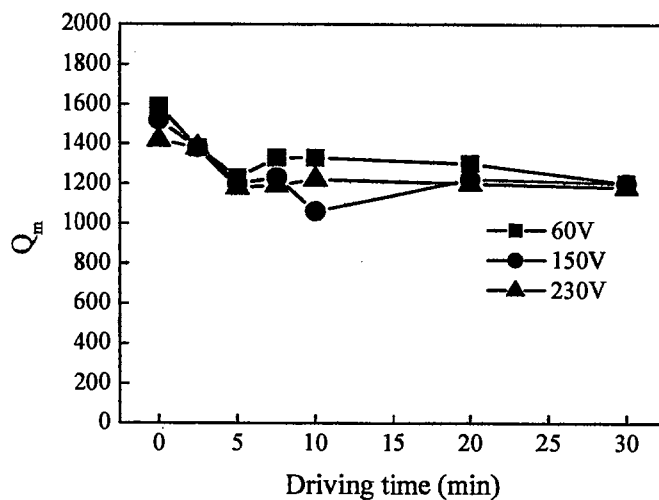
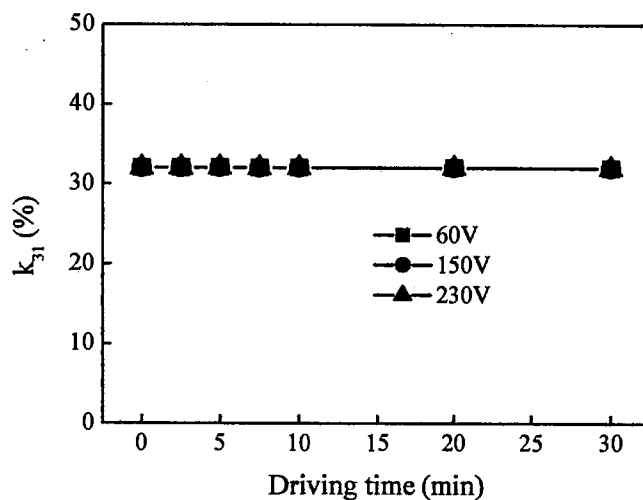


図4. パルス電圧印加後の圧電特性

3.2 ハイパワー用 PZT 圧電材料の機械的特性と疲労特性

2 種類の PZT 圧電セラミックス (low- Q_m PZT 材と high- Q_m PZT 材) に高パルス電圧を印加して圧電共振振動する高励振駆動を行い、その疲労特性を試料の発熱現象、圧電特性(k_{31} 、 Q_m)、及び試料の破断の観点から調べた。パルス電圧を印加すると、中央部分を節として試料長手方向に共振振動を起し、節である中央部分は最も応力が大きくなり変位は 0 である。一方、腹の部分にあたる試料両端では変位が最も大きくなるが、発生応力は最も小さくなる。試料発熱は、応力最大の節の部分で測定し、 Q_m によって大きく異なった。高パルス、高電圧で発熱が大きくなり、low- Q_m PZT 材で最大 27°C、high- Q_m PZT 材で 12°C の発熱が観測された。図 4 にパルス電圧駆動時間と high- Q_m PZT 材の圧電特性値の経時変化の関係を示す。low- Q_m PZT 材、high- Q_m PZT 材ともに時間経過後の k_{31} 値は低下せず、試料温度上昇による脱分極は確認されなかった。一方、 Q_m 値は low- Q_m PZT 材で 17%、high- Q_m PZT 材で 37% 低下した。これはインピーダンスの増加と対応した。4 点曲げ強さは high- Q_m PZT 材が 101 N/mm² で、low- Q_m PZT 材は 78 N/mm² であった。high- Q_m PZT 材の破断面より、粒界破壊が主に観察された。パルス電圧を印加している間に、粒界を経由してき裂が進展し、ある臨界長さに到達すると瞬時に破断したと思われる。

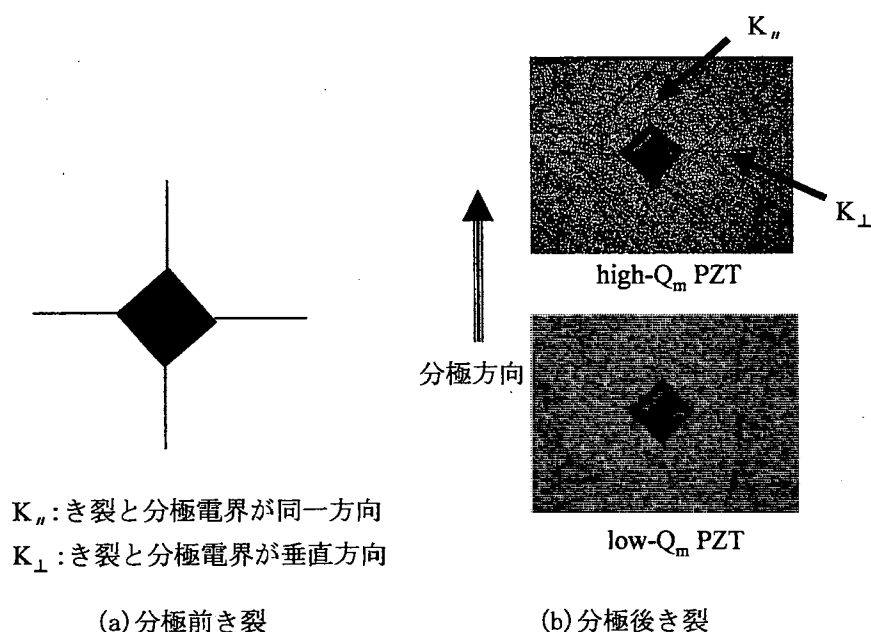


図 5. ビッカース圧痕を導入した PZT セラミックス

ビッカース圧子圧入法を用いて low- Q_m (試作 low- Q_m PZT、市販 low- Q_m SPZT) 材と high- Q_m (試作 high- Q_m PZT、市販 high- Q_m SPZT) 材の機械的特性を検討した。マイクロビッカース硬度計によるビッカース硬さ測定より low- Q_m 材のビッカース硬さ HV は high- Q_m 材の HV の 50~60% であった。通常直流電界を印加したときの分極の容易さ (ドメインの動き易さ) からドナー添加の low- Q_m 材はソフト材、

アクセプター添加の high- Q_m 材はハード材と呼ばれているが、機械的にも材質全体が硬くなったり、柔らかくなったりする傾向が生じている。

図 5 は分極前と分極後の PZT(high- Q_m SPZT)材試料上に、マイクロビッカースのダイヤモンド圧子を荷重 9.8N で印加した場合の光学顕微鏡写真である。分極前はき裂は等方的であるが、分極後は分極方向と垂直方向のき裂長さは、分極方向と平行方向のき裂長さと比較して長くなった。これはき裂長さの分極処理による異方性である。上記現象は分極によって発生する試料表面の残留応力の異方性による。

つまりき裂長さは残留応力の影響を受けて亀裂進展は、分極方向と垂直方向に圧縮応力が存在すると妨げられ、引っ張り応力が存在すると促進される。

ビッカース圧子を用いたときの破壊じん性値は次のように表される。

$$K_{IC} = 0.026 \left(\frac{E}{H} \right)^{\frac{2}{5}} \left(\frac{P_i}{c^{\frac{3}{2}}} \right) \quad (1)$$

残留応力には次のような関係が成立する。

$$\left(P/c^{-3/2} \right)_{\sigma_i} = \left(P/c^{-3/2} \right)_0 \left(1 + 2m\sigma_i \sqrt{\frac{c}{\pi}} / K_{IC} \right) \quad (2)$$

$m=1$ 、 K_{IC} を代入すると次式が成立する。

$$K'_{IC} = K_{IC} + 2\sqrt{c/\pi} \sigma_i \quad (3)$$

high- Q_m PZT 材の相対破壊じん性値 K'_{IC} とき裂長さ平方根 \sqrt{c} をプロットすると図 6 の関係が得られた。high- Q_m PZT 材は low- Q_m PZT 材よりも残留応力の異方性が顕著であった。(3)式から得られた残留応力は、分極方向と平行な方向では 209MPa、分極方向と垂直な方向では 144 MPa であった。

アルミナ、窒化珪素など構造用セラミックスに関する繰返し応力による疲労試験は多数行われている。一方、PZT は電界を印加してひずみが発生するので、繰返し電圧を印加した疲労試験が多いが、機械的疲労試験は少ない。PZT の機械的特性を検討し、機械的曲げ疲労試験を行った。high- Q_m SPZT 材のヤング率と曲げ強さは、low- Q_m SPZT 材のそれよりも大きくなった。電子顕微鏡から観察された微構造は low- Q_m SPZT 材と high- Q_m SPZT 材はほぼ同じであった。破壊じん性値は high- Q_m SPZT 材が low- Q_m SPZT 材よりも大きい値を示した。以上

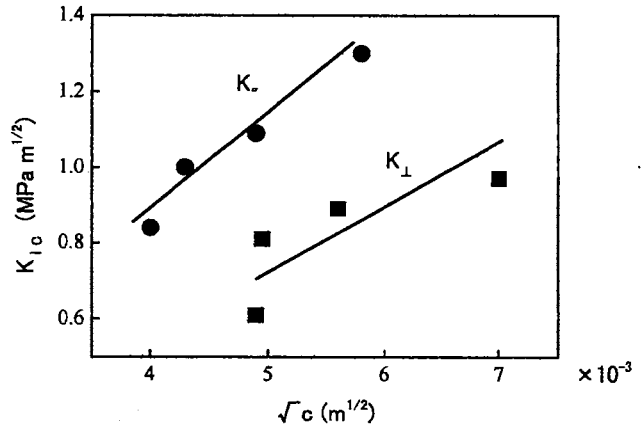


図 6. 相対破壊じん性値と亀裂長さ

の機械的特性から以下のことがわかった。high- Q_m SPZT 材は low- Q_m SPZT 材と比較して高い強度特性を示す。low- Q_m SPZT 材は柔らかい材料であるので high- Q_m SPZT 材と比較するとひずみやすい。しかし、破壊までの粘り強さを総合的に調べると high- Q_m SPZT 材が low- Q_m SPZT 材よりも優れている。

機械的繰返し応力による負荷応力と破壊までの繰返し回数を図7に示す。疲労の理論式から誘導されるように $\ln(\sigma_{max})$ と $\ln(t)$ には傾き $-1/n$ の直線関係が成立した。直線

の関係式から n 値を求めると、high- Q_m SPZT 材と low- Q_m SPZT 材の n 値は各々 $n=27$ と $n=79$ であった。high- Q_m SPZT 材は時間強さが高い。しかし、高サイクル側では強さに差がみられない。繰返し回数の大きい領域では、high- Q_m SPZT 材の負荷応力は low- Q_m SPZT 材の負荷応力と比較して著しく低下し、high- Q_m SPZT 材の場合は、繰返し応力で疲労によるき裂成長が加速される可能性が高い。繰返し応力を加えた場合、試料破壊に至るまでの低速き裂成長(SCG: Subcritical crack growth or Slow crack growth)は、low- Q_m SPZT 材でより有効的に機能していると考えられる。破断面観察から high- Q_m SPZT 材は破壊起点近傍、遠方ともに粒界(応力腐食)破壊が観測された。一方、low- Q_m SPZT 材の場合は、破壊起点近傍が粒界破壊、破壊起点遠方は粒内破壊と粒界破壊の混合であった。low- Q_m SPZT 材の場合は、半円状の低速き裂成長(SCG)による疲労領域が比較的明瞭に観測された。

以上の結果を要約し結論を述べる。ハイパワー用途の圧電素子の圧電特性を満たすには、2成分系 PZT ないしは3成分系圧電セラミックスに Mn 等のアクセプターを微量添加した材料が必要となる。high- Q_m 材(high- Q_m PZT、high- Q_m SPZT)は、自発分極をアクセプターと酸素空孔がピン止めする。ドメイン(分域)界面の電氣的障壁が緩和され低抵抗、振動的には低損失となる。ハイパワー用 high- Q_m 材は静的な機械特性値(曲げ強さ、ヤング率、破壊じん性、ビッカース硬さ)が low- Q_m 材(low- Q_m PZT 材と low- Q_m SPZT 材)よりも大きいにもかかわらず、ドメイン(分域)壁界面でひずみが発生し材料が硬く、残留応力が大きく、機械的には脆性破壊を起こしやすくなる。破断面、ビッカース圧痕亀裂の観察から、high- Q_m 材のき裂は粒界経由が主に観測された。high- Q_m 材の機械的疲労試験では、繰返し応力でき裂成長が加速され、粒界を経由してき裂が優先的に進行すると考えられた。

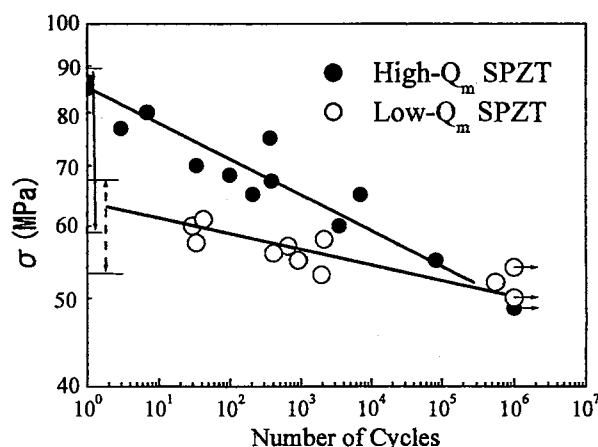


図7. PZT の3点曲げ疲労試験結果

学位論文審査結果の要旨

平成 17 年 1 月 28 日に第 1 回学位論文審査委員会を開催し、提出された学位論文および関係資料について検討した。同年 2 月 4 日の口頭発表後に開催した第 2 回学位論文審査委員会において協議した結果、以下のように判定した。

チタン酸ジルコン酸鉛（以下 PZT と略す）は優れた圧電セラミックスである。近年、PZT はアクチュエータ、超音波モータ、圧電トランスなど、圧電共振振動を用いたハイパワー用として需要が増加している。ハイパワー用圧電セラミックスは、圧電特性としての電気機械結合係数と機械的品質係数がともに高く、安定していると同時に、共振振動したときの耐久性に優れている必要がある。本研究では、まず PZT を基本組成とし、これに Fe や Mn などのアクセプターを添加すると機械的品質係数が改善することを実証している。次に、PZT に $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ を置換固溶した 3 成分系圧電セラミックスを合成し、圧電特性上の最適組成を明らかにしている。また、環境保護の観点から、PZT に非鉛圧電セラミックス $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ を添加した場合の圧電特性を検討し、その有効性を検証している。さらに、ハイパワー用圧電セラミックスの疲労特性について調査し、破壊機構について重要な知見を得ている。

以上、本論文は PZT を基本とするハイパワー用圧電セラミックスを合成し、特性評価を行ったもので、得られた成果は新しい圧電セラミックス開発のための重要な指針を与えており、工学的価値は高いと評価できる。以上より、本論文は博士（工学）論文に値するものと判定する。